

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685024

研究課題名(和文)単分子接合における巨大磁気抵抗効果

研究課題名(英文)Giant magnetoresistance in single molecular junctions

研究代表者

山田 亮 (Yamada, Ryo)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20343741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、省電力かつ高速な電子素子を実現するための新たな素子構造として、強磁性電極に結合した有機分子一つを利用し、電子の電荷に加えてスピンを利用する単分子スピントロニクス創成を目指した。研究では、種々の測定手法の開発により、電極/単分子/電極(単分子)接合構造の電気伝導度の磁場依存性と磁気抵抗ループに加え、単分子接合の熱起電力を測定することで、スピン縮退が解けた伝導軌道が存在することを実験的に明らかにした。これらの結果により、単分子接合がナノスケールのスピントロニクスの開発に有用であることが示された。

研究成果の概要(英文)：This study was aimed at developing single molecular spintronics to make use of spin degree of freedom, which will open a path to low energy consuming and fast electronic devices. Measurement techniques, such as magneto resistance and thermoelectricity, developed in this project, revealed the magneto-resistance loop of single molecular junction and existence of spin polarized conduction channel. The results obtained suggest that the single molecular junction is useful to develop nano-scale spintronic devices.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：単分子接合 磁気抵抗効果

1. 研究開始当初の背景

省電力と高速性を同時に実現する記憶素子や演算素子の開発では、電子の電荷にくわえスピンを利用するスピントロニクスが注目を集めている。現在主流の酸化物薄膜を利用したサンドイッチ型の素子は、微細加工技術などの問題から、10 nmを切るナノスケール素子の開発は困難である。

一方、究極の微小素子として一つの分子を利用した単分子エレクトロニクスが進展している。理論的な研究では、強磁性電極と分子の結合、あるいは、分子磁性を利用することで、伝導性軌道そのものがスピン分裂を起こし、高いスピン依存伝導を示すと期待されていた。単分子接合を利用したスピントロニクスの展開は、単分子エレクトロニクスの初期にもいくつかの先駆的な研究成果が見られるものの、再現性など基本的な面で問題を抱えており、電子状態の実証を含めたスピン依存伝導特性の実証研究が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、強磁性電極/単分子/強磁性電極接合(単分子接合)において巨大磁気抵抗(GMR)効果を発現させ、その機構を明らかにすることを目的としている。理論で予測されているスピン偏極伝導軌道の存在はまだ実証されておらず、スピン散乱の大きな原因となる電極/分子界面の構造、分子内におけるスピン伝達特性の指標となるスピン拡散長と、分子骨格内における振電相互作用がスピン拡散長に与える影響など、現象を理解するための基本的な特性を明らかにする必要がある。

3. 研究の方法

MR測定については、独自の電極構造を開発することで、大気中・室温で単分子接合のMR効果の測定を行ってきた。まず、これまでに扱ってきたNi/ベンゼンジチオール(BDT)/Ni分子の電子状態を明らかにするため、熱起電力測定を行う。熱起電力から求められるゼーベック係数を利用することで、電気伝導度測定からだけでは議論することができないフェルミレベル近傍の電子透過関数の傾きを求めることができ、理論計算との比較が可能になることに加え、電荷キャリアを同定することができる。この測定を実現するための測定装置を開発する。

分子内のスピン輸送を議論するためには電荷輸送機構を明らかにする必要がある。単分子内の電気伝導機構では、トンネル伝導が支配的になるとみなされることが多いが、分子が長くなるとトンネル電流が減衰し、分子内に注入された電荷の移動による電気伝導が起こり始める。このような電気伝導機構の変化は磁気抵抗特性にも大きな影響をあたえるため、これまで測定されることがほとんどなかった電気伝導度の温度依存性を測定し、比較的長い分子における伝導メカニズムを明らかにする。

室温での測定では、接合を安定に維持できる時間が長くて数分程度であることから、MR比の電圧依存性などの、MRの発現機構を明らかにするために必要な測定を行うことが困難であった。このため、より安定に測定が行える極低温測定装置を開発し、電子分光に相当する電流の一次微分スペクトル、振動分光に相当する電流の二次微分スペクトル測定を実現することで、分子内の電子状態と電流経路、スピンの散乱要因などMRの発現機構を明らかにする上で不可欠な情報が取得できる。

4. 研究成果

熱起電力測定による単分子接合の電子状態の解明では、測定を実現するために、基板と探針の温度をペルチェ素子によって変化させることができる走査型トンネル顕微鏡を開発した。通常のトンネル電流測定とは別に、 μV 程度の電圧を測定できる差動増幅型の高入力インピーダンスのアンプを用意し、リレー回路によって必要に応じて切り替えて測定ができるようにした(図1)。測定では、まず、別途ブレイクジャンクション測定によって求めた単分子の電気伝導度付近となるようにトンネル電流値が得られるように探針-試料間の距離を制御するフィードバック制御を行う。ついで、フィードバック制御を切り、探針-試料間の距離が一定となるようにした後、電圧測定に切り替える。電圧測定を数秒間行った後、再び電流を測定し、電流が変化していないことを確認した。このような測定を繰り返し、観測された電圧のヒストグラムの最頻値から接合の熱起電力を求めた。

図2に、Au/BDT/Au接合とNi/BDT/Ni接合に対して得られた熱起電力の温度差依存性を示す。電極がAuの時には傾きが正であるのに対し、Niの時は負となっている。接合のゼーベック係数は図2の熱起電力の傾きから

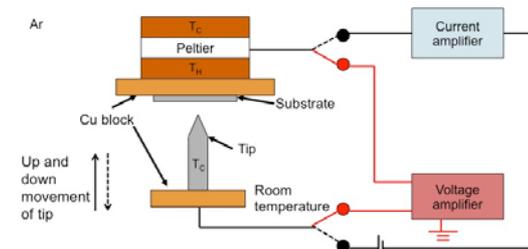


図1. 単分子接合の熱起電力測定装置.

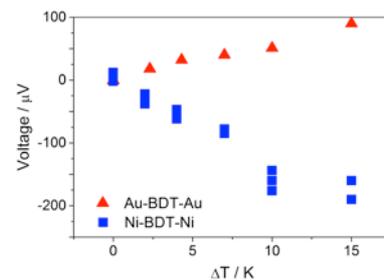


図2. BDT分子の熱起電力.

銅のゼーベック係数を引くことでもとめられ、Ni、Auの電極に対してそれぞれ $-12\ \mu\text{V}/\text{K}$ および $7\ \mu\text{V}/\text{K}$ となった。

ゼーベック係数の符号の反転は、キャリアが正孔から電子になったことを示している。NiとAuでは、仕事関数に殆ど差がないため、この変化は、単純に両電極のフェルミレベルと分子軌道の位置関係では説明ができない。そこで、大阪大学 大戸博士の協力により第一原理計算によって透過係数を求めたところ、Niでは、s軌道およびd軌道とBDT分子との軌道混成により、BDTの最高被専有軌道(HOMO)がスピンに依存して2つに分裂していることが明らかとなった。Ni/BDT/Niのフェルミレベルは、ちょうど分裂したHOMOの中間辺り、やや低エネルギー側の軌道によっているため、ゼーベック係数が負となったと解釈できる。この結果は、単分子接合におけるスピン分極した伝導状態を初めて明らかにしただけでなく、排熱利用において重要な熱電変換素子の設計においてスピン偏極電子状態を活用するという新たな指針をもたらした(Nano Lett, 14, 5276-5280, 2014)。

長い分子系における電気伝導機構の解明では、共同研究を続けている分子科学研究所田中博士より提供を受けたオリゴチオフェン分子の電気伝導度測定を行った。これまでの研究から、チオフェン14量体までは、トンネル伝導的、17量体以上ではホッピング電導的な抵抗の長さ依存性が観測されていた。今回、温度依存性の測定(図3)からこの関係が確かめられるとともに、ちょうど電気伝導機構が切り替わる14量体では、低温領域ではトンネル伝導が、高温領域では熱活性型の電気伝導機構が主要となることが明らかとなった。産業総合研究所の浅井博士による理論解析により、この電気伝導機構の変化は、測定した分子に特有の現象ではなく、一般性のある現象であることが明らかとなった(ACS Nano, 6, 5078-5082, 2012)。

高度な測定を実現するための極低温装置の開発では、種々のクライオスタットに搭載可能な小型かつ室温 $\sim 1\text{K}$ 程度の温度で動作可能なメカニカルリーコントローラブルブレークジャンクション(MCBI)装置を開発した。MCBI法では、基板上に形成した極微な金属電極の接点を、三点曲げの要領で基板ごと反り返らせることで接点を破断する。この破断

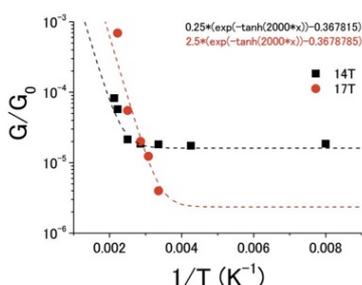


図3. オリゴチオフェン分子の電気伝導度の温度依存性。点線は理論式によるフィッティング。

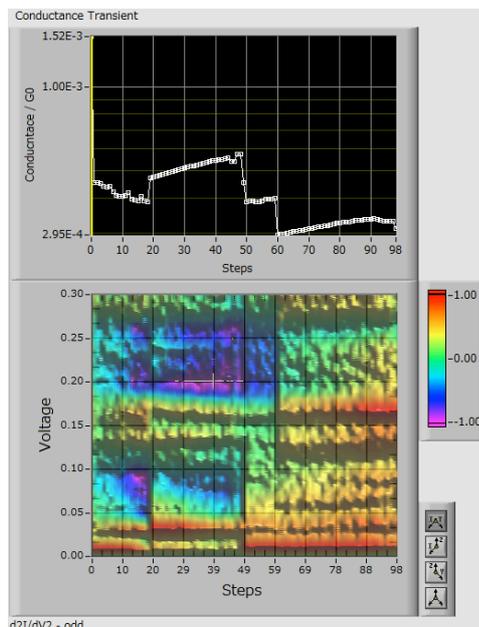


図4. 極低温(4K)下における電気伝導度の電極間距離依存性(上パネル)と、同時に測定された d^2I/dV^2 の強度マップ。

過程を極めて精密に(pm分解能)、かつ安定に維持できることから、単原子/単分子計測に用いられている。

多くの装置では、粗動機構としてネジを、微動機構として圧電素子を用いているため、極低温環境などの密閉系で装置を使用するには、外部との機械的な接点が必要であった。このため、装置は専用のチェンバやクライオスタットに合わせた特別な歯車機構などを必要とし、大型のクライオスタットに導入する場合には、長いシャフトが振動源になり測定の障害となることもあった。

この問題を解決するため、長いストロークと高分解能を両立できる圧電モーターを利用してMCBI装置を作製した。その結果、電氣的接点のみで駆動でき、多くの測定装置で利用されている直径1inchのパイプ内にも導入できる小型の汎用型測定装置の開発に成功した。また小型化により、装置そのものを電磁シールドで覆うことが可能となり、測定系を電氣的に独立させることも容易となった。このことは、二次微分スペクトルなど高感度な測定を実現する低ノイズ環境を実現する上で有利な構造である。

測定装置の開発に加え、制御および計測を行うソフトウェアも開発した。通常、一次微分および二次微分スペクトルを測定するには、ロックインアンプを利用するが、同時にこれらの量を測定するには二台のロックインアンプが必要となる。これに対し、開発した測定システムでは、ロックイン機構を、パーソナルコンピュータ上で動くソフトウェアにより実装した。このため、測定系は、電流アンプとAD/DAコンバーターのみという非常に単純なシステムとなった。計測機器が減ることで、グラウンド配線の取り回しなどの問題がなくなり、低ノイズ化に有利である。

開発した装置では、トンネル電流の距離依存性から見積もられた値として、およそ5 pmの分解能で電極間距離を制御可能である。研究では分子接合の形成から破断までを自動で繰り返し、破断までの過程で1ステップごとに電流、電流の一次および二次微分を、追跡できるようにした。このような機能の搭載により、自動的に単分子接合の形成と測定を繰り返し行うことが可能となった(図4)(第4回分子スケールナノデバイス若手セミナー, 3/30/2015 東京にて発表)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① Thermopower of Benzenedithiol and C60 Molecular Junctions with Ni and Au Electrodes, See Kei Lee, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, and Hirokazu Tada, *Nano Lett.*, 14, 5276-5280, 2014.
- ② Thermopower of Benzenedithiol Molecular Junctions with Nickel Electrodes, See Kei Lee, Ryo Yamada, and Hirokazu Tada, *Materials Research Innovations*, 18, S6-405 – S6-407, 2014.
- ③ Thermoelectric Measurements of Ni Nanojunctions, SK Lee, R. Yamada and H. Tada, *MRS Proceedings*, 1490, 139-144, 2013.
- ④ Universal Temperature Crossover Behavior of Electrical Conductance in a Single Oligothiophene Molecular Wire, See Kei Lee, Ryo Yamada, Shoji Tanaka, Gap Soo Chang, Yoshihiro Asai, and Hirokazu Tada, *ACS Nano*, 6, 5078-5082, 2012.

〔学会発表〕(計40件)

- ①単分子膜によるトンネル接合素子の作製と伝達特性の活用, 山田 亮・山口 真理子・大戸 達彦・冨田 博一, 日本化学会第95春季年会, 船橋市(日本大学船橋キャンパス), 3/26, 2013. 招待講演
- ②強磁性電極を用いた単分子接合の電子物性と機能, 山田 亮, 電気化学会第81回大会, 吹田市(関西大学千里山キャンパス), 3/29, 2014. 招待講演
- ③単分子素子の電子物性と展望, 山田 亮, 第3回CSJ化学フェスタ2013, タワーホール船堀 10/21, 2013. 招待講演
- ④強磁性電極/分子接合のスピン依存電導特性, 山田 亮・冨田 博一, 日本化学会第93春季年会, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 3/22, 2013. 招待講演
- ⑤金属/単分子/金属接合の電気伝導測定, 山田 亮, 日本物理学会 2012年秋季大会, 横浜, 9/19, 2012. 招待講演
- ④Magnetoresistance of single molecular junctions using ferromagnetic electrodes, Ryo Yamada, Motoki Noguchi, and Hirokazu Tada, 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, London, the U.K., 9/10, 2012.
- ⑤Magnetoresistance of single molecular junction,

Ryo Yamada, Noguchi Motoki and Hirokazu Tada, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, Ha Long City, Vietnam, 10/31, 2012. 招待講演

〔その他〕

ホームページ等

<http://molectronics.jp> (所属グループ web に成果を示した)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 亮 (YAMADA Ryo)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号：20343741